

III ZAT MURNI (*PURE SUBSTANCE*)

Tujuan Instruksional Khusus:

Mahasiswa mampu

1. menjelaskan karakteristik zat murni dan proses perubahan fasa
2. menggunakan dan menginterpretasikan data dari diagram-diagram termodinamika: Diagram P-v, Diagram P-T, Diagram, P-H
3. menggunakan dan menginterpretasikan data dari tabel kukus (*steam table*)

Materi:

- 3.1. Definisi
- 3.2. Komposisi
- 3.3. Proses Perubahan Fasa
- 3.4. Diagram Fasa (P-T, P-V)
- 3.5. *Steam Table*



Zat Murni : zat yang selalu mempunyai komposisi kimia yang sama pada semua tingkat keadaan, tetapi dapat mempunyai beberapa fase yang berbeda.

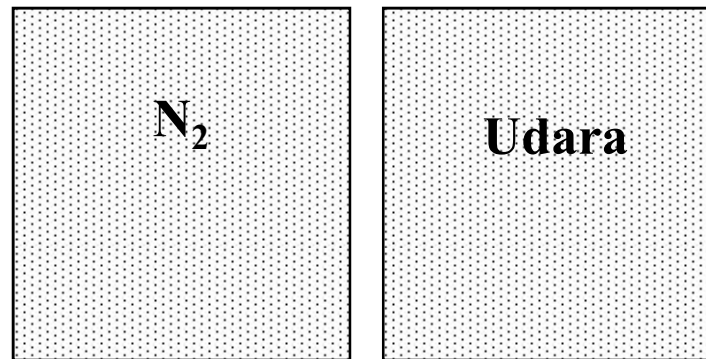
Fasa : Sejumlah zat yang mempunyai komposisi kimia dan struktur fisiknya homogen

Homogen : Sistem yang mempunyai hanya satu fasa

Heterogen : Sistem yang berisi lebih dari satu fasa



Zat murni dapat berupa campuran asalkan komposisinya dalam kondisi homogen



- Nitrogen & udara, keduanya mrp zat murni
- Udara mrp campuran beberapa gas (terutama N_2 dan O_2)



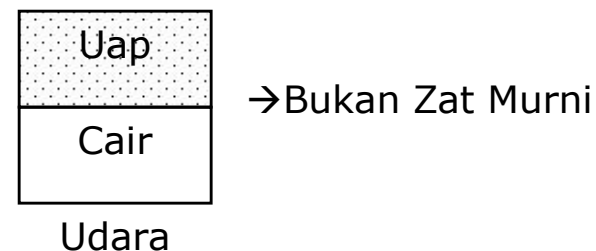
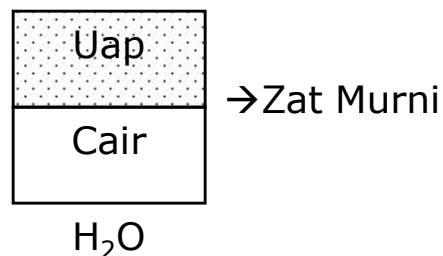
Campuran minyak & air: **BUKAN** zat murni

→ minyak tidak larut dalam air

→ membentuk 2 lapisan (fasa), masing-masing komposisinya berbeda

Campuran antara dua fasa atau lebih mrp suatu zat murni, jika komposisi tiap fasa sama

- Campuran air dan es: Zat murni, krn komposisi kimia sama
- Campuran cairan air dan uap air: Zat murni
- Campuran udara cair dan udara : BUKAN zat murni, karena komposisi *udara cair* berbeda dengan komposisi *udara (gas)*



KOMPOSISI

Fraksi Massa

$$\phi_i \equiv \frac{M_i}{\sum_i M_i} = \frac{M_i}{M}$$

M_i = Jumlah massa komponen i

M = Jumlah massa total

Fraksi Mol

$$x_i \equiv \frac{N_i}{\sum_i N_i} = \frac{N_i}{N}$$

N_i = Jumlah mol komponen i

N = Jumlah mol total



Contoh 3.1:

Udara adalah campuran dari kira-kira 3,76 mol nitrogen untuk setiap mol oksigen. Tentukan fraksi mol masing-masing komp. dan berat molekul udara! diketahui BM $N_2 = 28,02$ g/gmol dan BM $O_2 = 32$ g/gmol

Jika dianggap $N_{O_2} = 1$ mol, maka $N_{N_2} = 3,76$ mol

Jumlah mol total $N = N_{O_2} + N_{N_2} = 1$ mol + 3,76 mol = 4,76 mol

$$x_{O_2} = \frac{1 \text{ mol}}{4,76 \text{ mol}} = 0,21$$

$$x_{N_2} = \frac{3,76 \text{ mol}}{4,76 \text{ mol}} = 0,79$$

$$\text{BM udara} = 0,21(32) + 0,79(28,02) = 28,86 \text{ g/gmol}$$

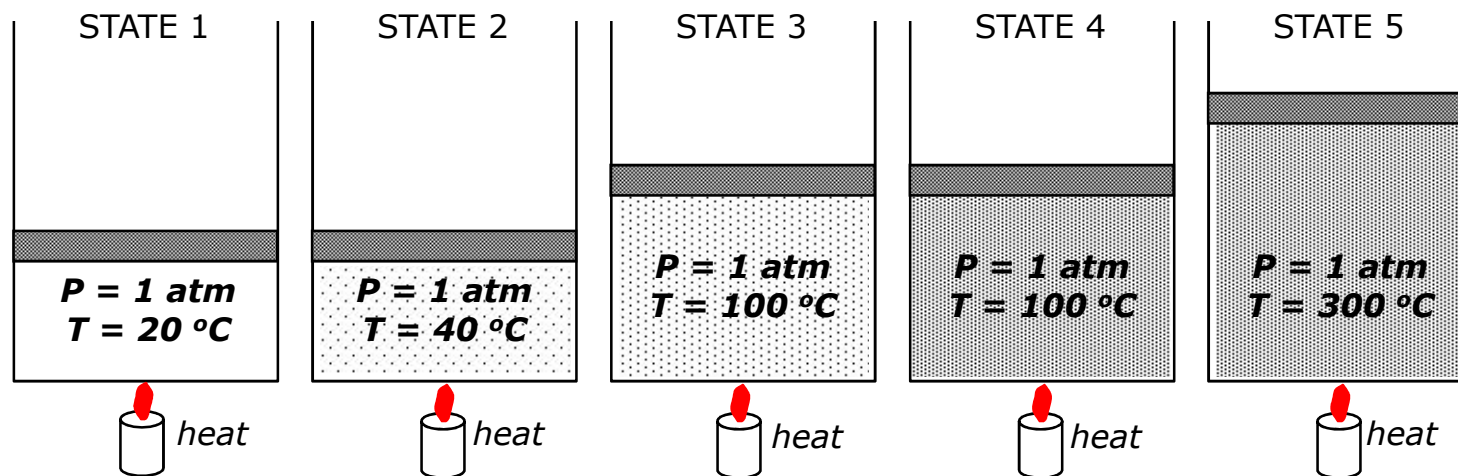


PROSES PERUBAHAN FASA

Fasa : padat, cair, gas, minyak

Biasanya zat murni dapat berbentuk dua fasa dalam kesetimbangan; misalnya air dan uap air dalam boiler atau condenser

Contoh perubahan fase: air dalam ruang piston-silinder



STATE 1: Ruang piston dan silinder berisi air pada $T=20^{\circ}\text{C}$ dan $P=1\text{ atm}$; Air dalam fase cair disebut cairan sub-dingin atau cairan terkompresi

STATE 2: Panas diberikan kepada air sampai suhunya menjadi 40°C , terjadi kenaikan volume spesifik (piston naik)

STATE 3: Panas terus diberikan dan tekanan dipertahankan, suhunya naik dan berhenti pada 100°C . Fase cair tetap cair, namun jika sejumlah panas ditambahkan, cairan mulai menguap (berubah menjadi uap). Kondisi cairan yang mulai menguap → **kondisi cair jenuh**

STATE 4: Akhir dari penguapan. Pengurangan panas sekecil apapun menyebabkan pengembunan. Tingkat keadaan uap dalam kondisi siap mengembun → **kondisi uap jenuh**. Kondisi diantara state-3 dan state-4 adalah campuran fase cair dan uap jenuh, sebab fase cair dan uap berada dalam kesetimbangan.

STATE 5: Jika perubahan fase telah berakhir, panas yang diberikan digunakan untuk menaikkan suhu (misalnya, sampai 300°C). Kondisi ini disebut **kondisi uap *superheated* (*superheated vapor*)**



DIAGRAM T-v untuk proses pemanasan air pada tekanan tetap

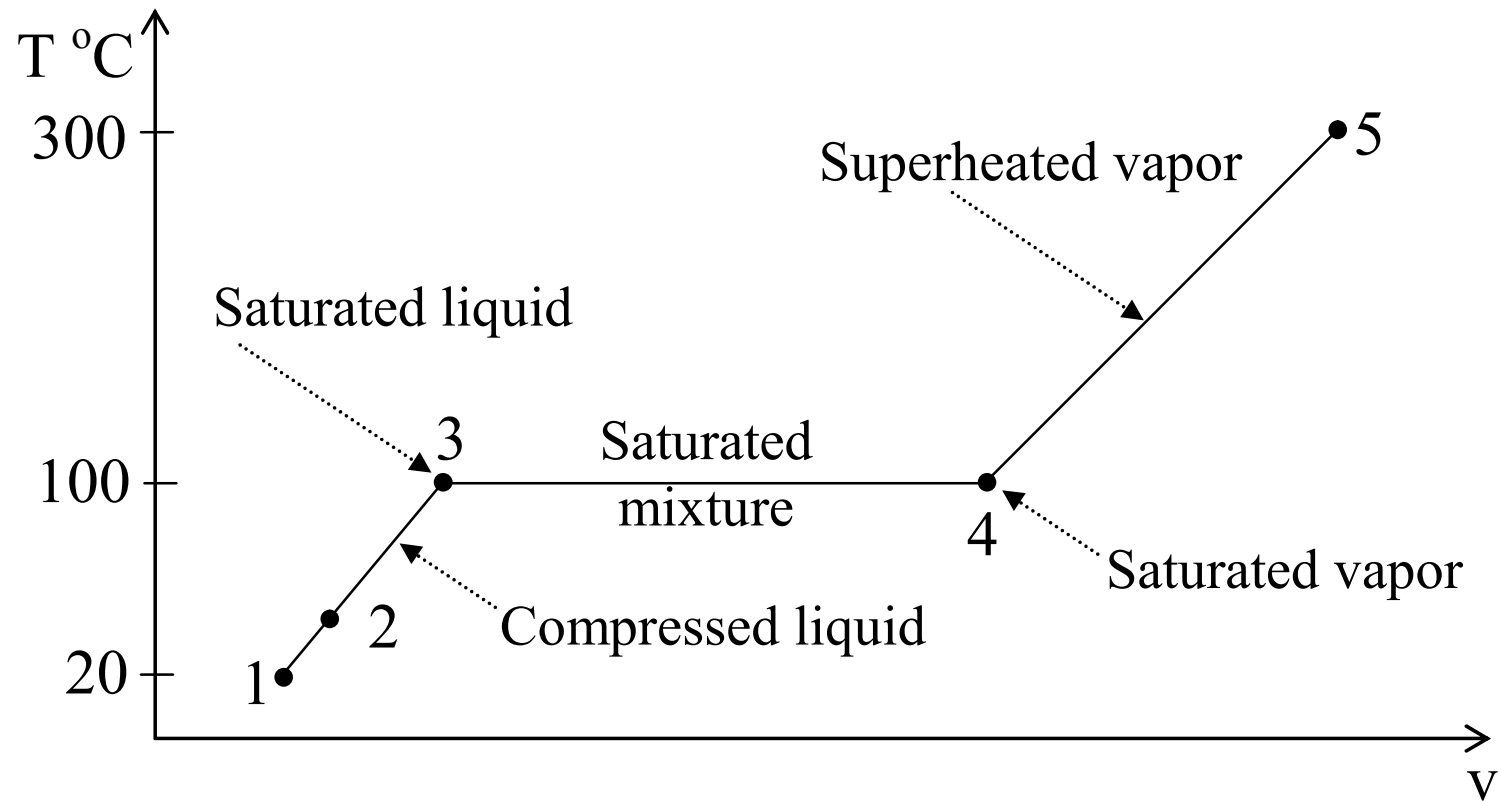
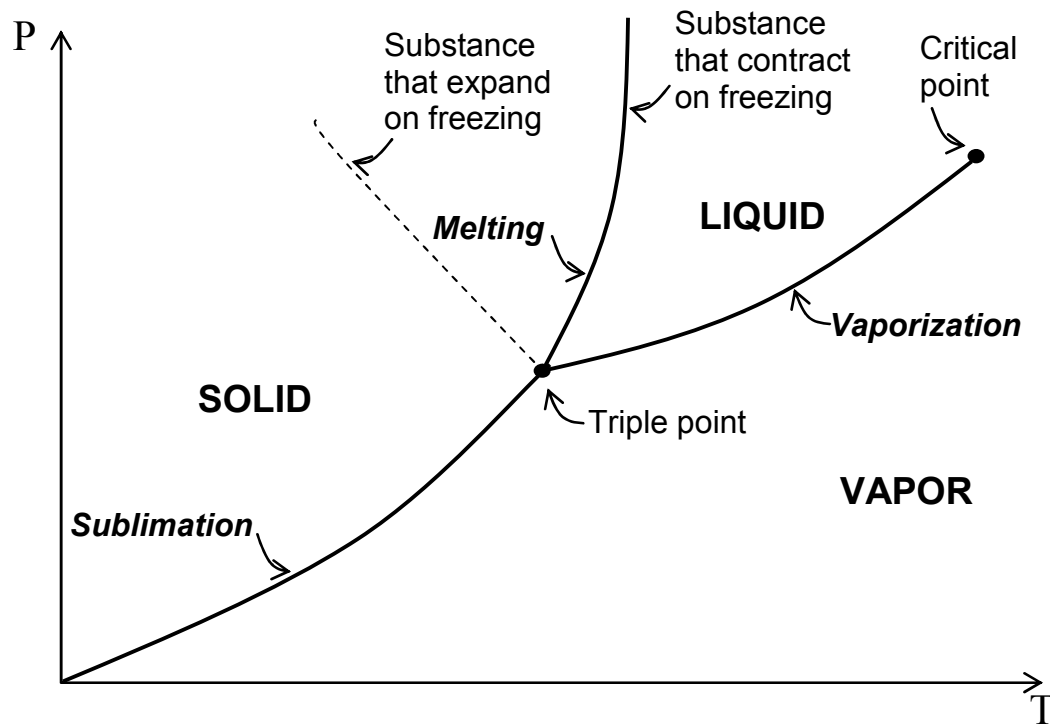


DIAGRAM P-T utk zat murni

disebut juga diagram fasa karena ketiga fasa dipisahkan satu sama lain oleh 3 garis

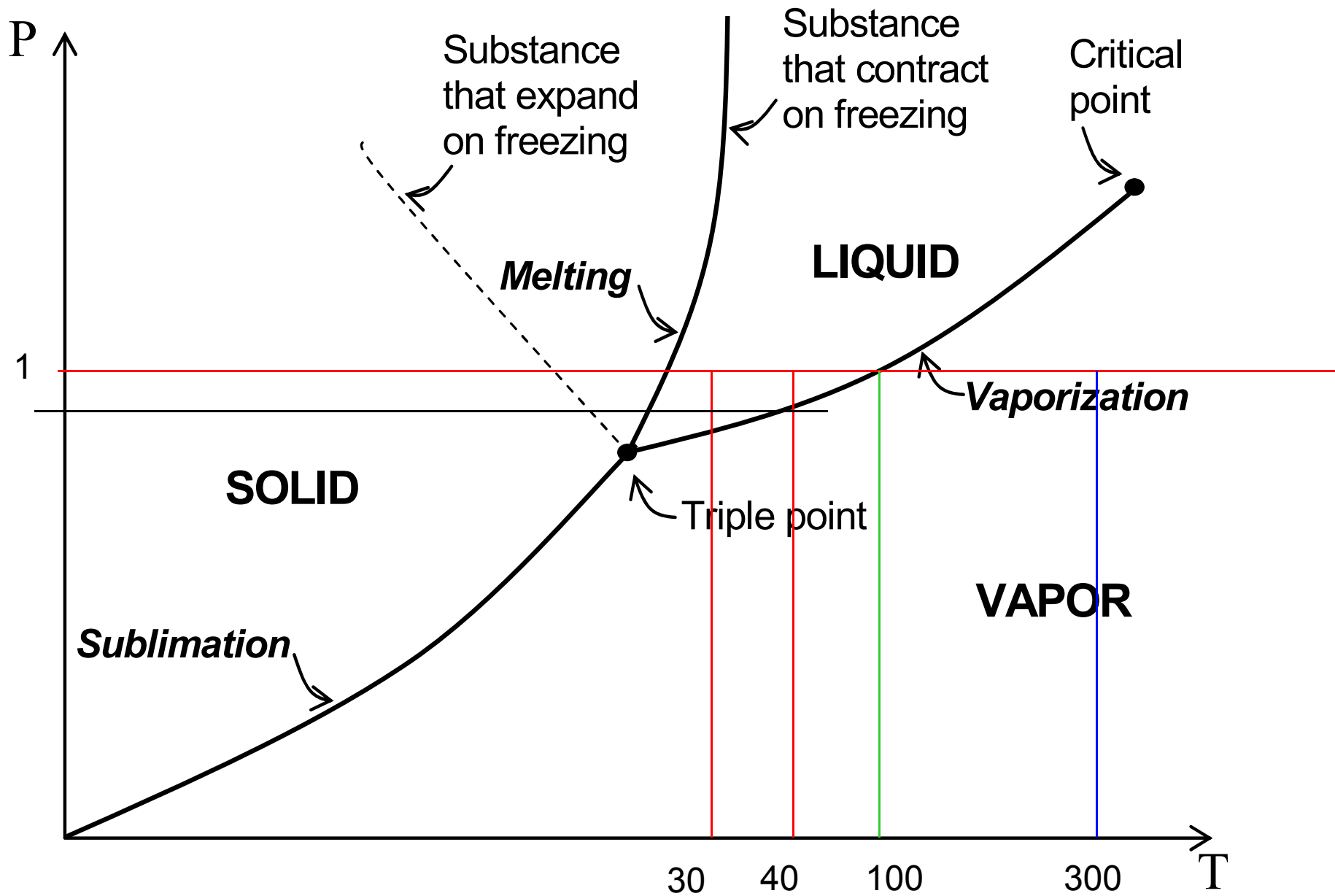


☺ Triple point: pertemuan ke-3 garis dimana ketiga fasa dalam keadaan setimbang.

☺ Ujung garis uap adalah titik kritis, sebab tidak ada perbedaan antara fasa cair dan fasa uap di atas titik kritis.

☺ Zat yang berkerut atau mengembang saat membeku dibedakan pada garis lelehnya.





Kesetimbangan Padat-Cair

Clapeyron equation: perubahan titik beku thd tekanan

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T\Delta v}{\Delta h^f} = \frac{T(v^L - v^S)}{h^L - h^S}$$

dimana Δh^f = panas laten peleburan (*latent heat of fusion*)

Utk sebagian besar zat murni, dT/dP kecil dan positif, namun untuk transisi es-air pada 0 °C $dT/dP = -0,007$ K/atm; Keanehan ini karena fase padat kurang rapat d.p. fase cair: $(v^L - v^S) < 0$



Contoh 3.2:

Hitung perbedaan suhu terhadap tekanan sistem kesetimbangan es-air pada suhu 273 K.

diketahui: $\rho_{es} = 0,917 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{air} = 1 \text{ g/cm}^3$; $\Delta h^f = 79,6 \text{ cal/g}$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T\Delta v}{\Delta h^f} = \frac{273 \text{ K} \left(1 - \frac{1}{0,917}\right) \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}}{79,6 \frac{\text{cal}}{\text{g}}} = -0,311 \frac{\text{K cm}^3}{\text{cal}} = -0,00752 \frac{\text{K}}{\text{atm}}$$



Kesetimbangan Uap-Cair

Ketika kesetimbangan melibatkan fasa uap, maka tekanan dinyatakan sebagai tekanan uap, P^o . Dari bentuk asli *Clapeyron eq.* diperoleh:

$$\frac{dP^o}{dT} = \frac{\Delta h^v}{T\Delta v} = \frac{h^v - h^L}{T(v^v - v^L)} \quad \text{dimana } \Delta h^v = \text{panas laten penguapan}$$

jika dianggap gas dalam keadaan ideal $\Delta v = \frac{RT}{P^o}$

$$\frac{dP^o}{dT} = \frac{\Delta h^v}{T\Delta v} = \frac{P^o \Delta h^v}{RT^2} \rightarrow \frac{dP^o / P^o}{dT / T^2} = \frac{\Delta h^v}{R} \xrightarrow{\text{diintegrasikan}} \ln P^o = c - \frac{\Delta h^v}{RT}$$

c adalah konstanta;

→ dapat digunakan untuk interpolasi atau ekstrapolasi tekanan uap, serta untuk prediksi panas laten penguapan dari data tekanan uap.



Pers. Antoine merupakan salah satu pendekatan empiris persamaan tekanan uap jenuh

$$\log P^o = A - \frac{B}{C + t}$$

atau

$$\ln P^o = A - \frac{B}{C + t}$$

dimana A, B, C adalah konstanta Antoine;
t adalah suhu



Contoh 3.3:

Tekanan uap jenuh (P^o_j) dan konstanta kesetimbangan (K_j) suatu komponen kimia dapat ditentukan dari persamaan Antoine

$$\ln(P^o_j) = A - \frac{B}{(T + C)}$$

P^o_j = tekanan uap jenuh komponen j [kPa]

T = temperatur sistem [K]

P = tekanan sistem [kPa]

A, B, C = konstanta Antoine

$$K_j = \frac{P^o_j}{P}$$

j	komponen	A	B	C
1	Benzene	14,16	2948,78	-44,56
2	Toluene	14,25	3242,38	-47,18
3	O-Xylene	14,12	3412,02	-58,68

Jika tekanan sistem, $P = 150$ kPa, dan suhu sistem, $T = 400$ K, tentukan tekanan uap jenuh (P^o_j) dan konstanta kesetimbangan (K_j) tiap komponen.

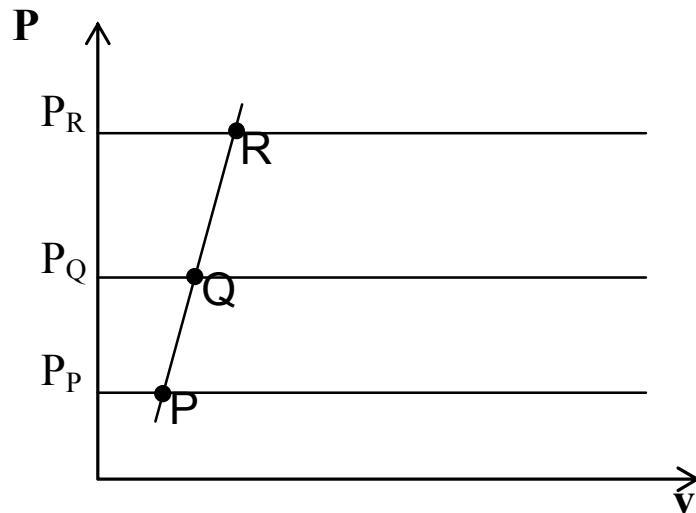


Jawaban Contoh 3.3:

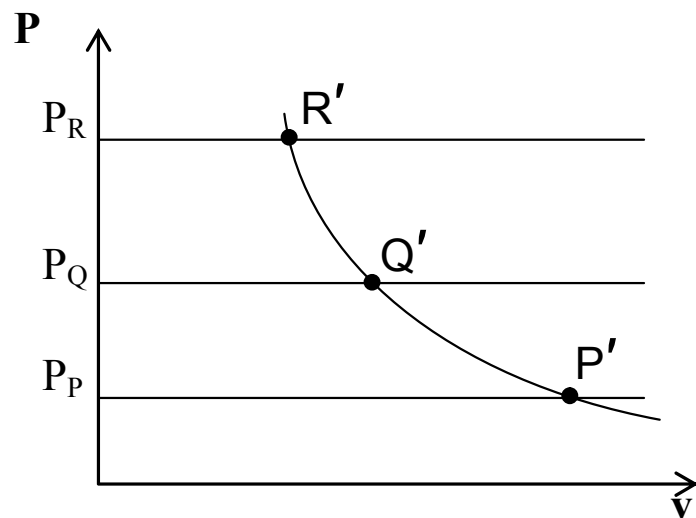
komponen (j)	P_j^o [kPa]	K_j
1	352.0806	2.3472
2	157.6065	1.0507
3	61.7724	0.4118



DIAGRAM P-v

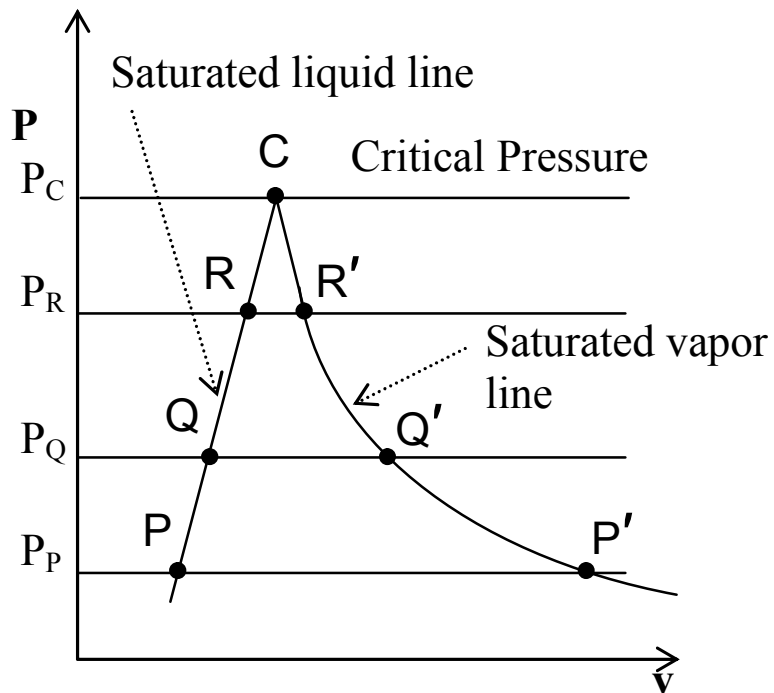


- Jika tekanan uap naik, titik didih (*boiling point*) juga naik, Titik P, Q, dan R mewakili titik didih cairan pada P_P , P_Q , dan P_R .
- Volume spesifik pada Ptinggi juga agak lebih besar d.p. pada Prendah



- Jika cairan dipanaskan pada tekanan konstan, tambahan panas dapat mengubah fase dari cair menjadi uap; Panas ini disebut panas laten penguapan
- Δhv pada Ptinggi lebih kecil d.p. pada Prendah (lihat P', Q', dan R')

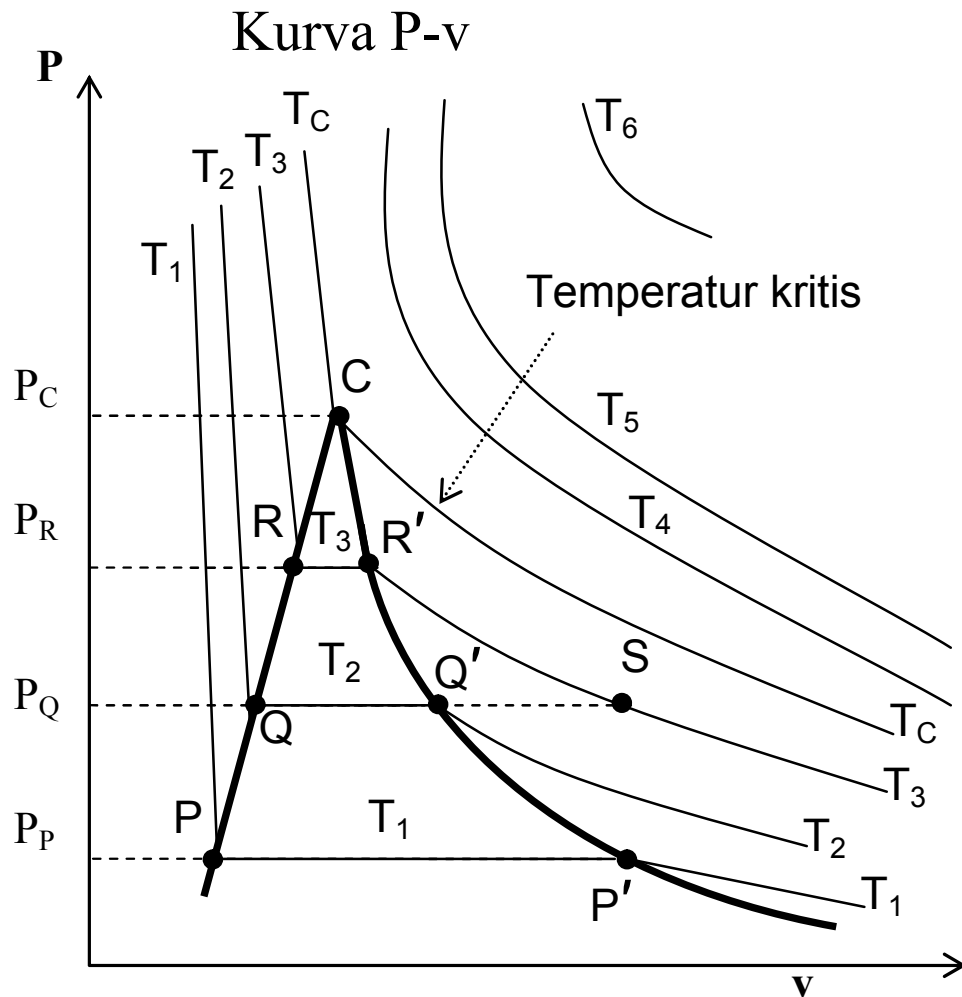




- Tekanan pada titik pertemuan garis cair jenuh dan garis uap jenuh (titik C) disebut tekanan kritis, P_C
- pada titik C, $\Delta h^v = 0$
- Zat yang terdapat di dalam *loop* t.d.d. campuran cairan dan uap kering disebut uap basah (*wet vapor*)

- Keadaan jenuh: perubahan fase terjadi pada P tetap atau T tetap.
- titik didih P, Q, dan R membentuk *saturated liquid line*.
- titik didih P', Q', dan R' membentuk *saturated vapor line*.





- ☺ Uap jenuh disebut juga dengan jenuh kering (*dry saturated*) →menekankan bhw tidak ada cairan pada kondisi uap.
- ☺ Garis temp. konstan disebut isothermal.
- ☺ Garis temp. menjadi horizontal antara g.c.j. dan g.u.j. (P-P', Q-Q', R-R')
- ☺ Grs temp. kritis T_C menyentuh puncak *loop* titik kritis C.
- ☺ titik S: *Superheated vapor*; derajat *superheated* = T₃-T₂



Campuran Uap-Cair Jenuh



Jika diketahui suatu zat terletak pada suhu T_2 dan tekanan P_Q , Apakah anda dapat mendefinisikan keadaan dari zat tersebut?

☞ cair? ... cair jenuh? uap basah? ... uap jenuh?

- Pada ($P-P'$, $Q-Q'$, $R-R'$), suhu dan tekanan bukan variabel bebas, karena mereka konstan pada rentang volume spesifik v .
- Keadaan dapat didefinisikan jika salah satu sifat (misalnya v) diketahui.



Dryness fraction,

x = massa uap kering di dalam 1 kg campurannya

Wetness fraction = $1 - x$

Note: $x = 1 \rightarrow$ uap jenuh; $x = 0 \rightarrow$ cair jenuh

- \rightarrow Pada keadaan sangat ***superheated***, garis isothermal pada diagram P-v cenderung hiperbolik ($Pv = \text{konstan}$). Contohnya, garis isothermal T_6
- \rightarrow Gas ideal (Gas sempurna) diasumsikan ketika garis suhu isothermal mengikuti bentuk hiperbola sehingga pers. $Pv/T = \text{konstan}$ dapat tercapai.
- \rightarrow Semua zat cenderung memiliki sifat gas sempurna pada keadaan *sangat superheated*. Contohnya, $O_2, N_2, H_2 \rightarrow$ akan dibahas di bab y.a.d.



PENGUNAAN TABEL UAP

Tabel uap tersedia untuk berbagai zat yang mana pada kondisi normal zat dalam fase uap (misalnya, **steam**, amonia, freon, dll.)

Sifat Kondisi Jenuh

☞ Psat dan tsat ditabelkan dalam kolom paralel (kolom pertama); tekanan berkisar antara 0,006112 bar s.d. 221,2 bar (Pc); Contohnya, Steam pada $p=0,34$ bar mempunyai property sbb:

p	t_s	v_g	u_f	u_g	h_f	h_{fg}	h_g	s_f	s_{fg}	s_g
0,34	72,0	4,649	302	2472	302	2328	2630	0,980	6,745	7,725

☞ **Perhatikan!!** Satuan pada tabel di berbagai literatur mungkin berbeda.



☞ Untuk perubahan cair jenuh \rightarrow uap jenuh

$$Q = (u_2 - u_1) + W = (u_g - u_f) + W$$

$$\text{Jika } W = (v_g - v_f)p$$

$$\therefore Q = (u_g - u_f) + (v_g - v_f)p = (u_g + pv_g) - (u_f + pv_f)$$

Karena $h = u + pv$

$$\therefore Q = (h_g - h_f) = h_{fg} \text{ (*panas laten penguapan*)}$$



Properti Uap Basah

$$v = \frac{\text{volume cairan} + \text{volume uap kering}}{\text{massa total uap basah}}$$

→ volume spesifik uap basah

Untuk 1 kg uap basah, terdapat x kg uap kering dan $(1-x)$ kg cairan, maka:

→ Vol. spesifik uap basah :

$$v = v_f(1-x) + v_g x$$

karena v_f sangat kecil, maka $v \approx v_g x$

→ Entalpi uap basah :

$$h = h_f(1-x) + h_g x = h_f + x(h_g - h_f) = h_f + x h_{fg}$$

→ Energi internal :

$$u = u_f(1-x) + u_g x = u_f + x(u_g - u_f)$$



Contoh 3.4:

Tentukan v , h , dan u *steam* basah pada 18 bar dan $x = 0,9$

Karena dari tabel, $v_g \gg v_f$,

Volume spesifik:

$$v = xv_g = 0,9 (0,1104) = 0,0994 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Entalpi:

$$h = h_f + x h_{fg} = 885 + 0,9 (1912) = 2605,8 \text{ kJ/kg}$$

Energi internal:

$$\begin{aligned} u &= (1-x)u_f + xu_g &= (1-0,9)883 + 0,9(2598) \\ & &= 2426,5 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$



Contoh 3.5: Tentukan *dryness factor* x , vol. spesifik v , energi internal u steam pada $p=7$ bar dan $h=2600$ kJ/kg

Pada $p=7$ bar $\rightarrow h_g = 2764$ kJ/kg;

namun kenyataannya $h = 2600$ kJ/kg, berarti steam pada keadaan ***uap basah***

$$\text{dari } h = h_f + x h_{fg} \rightarrow x = \frac{h - h_f}{h_{fg}} = \frac{2600 - 697}{2067} = 0,921$$

$$\text{Vol. spesifik : } v = x v_g = 0,921(0,2728) = 0,2515 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$\begin{aligned} \text{Energi internal : } u &= (1 - x)u_f + xu_g \\ &= (1-0,921)696 + 0,921(2573) \\ &= 2420 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$



Properti Superheated Vapor

Untuk *steam* pada daerah *superheat*, suhu dan tekanan merupakan variabel bebas; artinya, jika suhu dan tekanan telah ditentukan untuk *superheated steam*, maka properti lain dapat ditentukan

Contoh:

steam pada 2 bar 200 °C adalah *superheated*, karena suhu jenuh pada 2 bar adalah 120,2 °C;

∴ derajat *superheat* = $200 - 120,2 = 79,8$ K

Tabel *superheated steam* tekanannya berkisar dari 0,006112 bar s.d. tekanan kritis 221,2 bar; dan ada tambahan tabel tekanan super kritis s.d. 1000 bar



Contoh tabel *superheated steam* pada 20 bar

p (t_s)	t	250	300	350	400	450	500	600
20 (212,2)	v	0,1115	0,1255	0,1386	0,1511	0,1634	0,1756	0,1995
	u	2681	2774	2861	2946	3030	3116	3291
	h	2904	3025	3138	3248	3357	3467	3690
	s	6,547	6,768	6,957	7,126	7,283	7,431	7,701

Untuk tekanan > 70 bar,

energi internal dapat dicari dengan: $u = h - pv$



Contoh 3.6: Steam pada 110 bar mempunyai $v=0,0196 \text{ m}^3/\text{kg}$, cari suhu, entalpi dan energi internal

☺ dari tabel, pada $p=110 \text{ bar}$, diketahui $v_g = 0,01598 \text{ m}^3/\text{kg}$ (lebih kecil dari v_{nyata}) berarti steam adalah *superheated*; dan **$h = 2889 \text{ kJ/kg}$**

☺ pada $p = 110 \text{ bar}$, $t_s = 318 \text{ }^\circ\text{C}$,
pada $v = 0,0196 \text{ m}^3/\text{kg}$, **$t = 350 \text{ }^\circ\text{C}$**
derajat *superheat* = $350 - 318 = 32 \text{ K}$

$$\begin{aligned} 1 \text{ bar} &= 10^5 \text{ Pa} \\ &= 10^5 \text{ N/m}^2 = 10^5 \text{ kg/(m}\cdot\text{s}^2) \end{aligned}$$

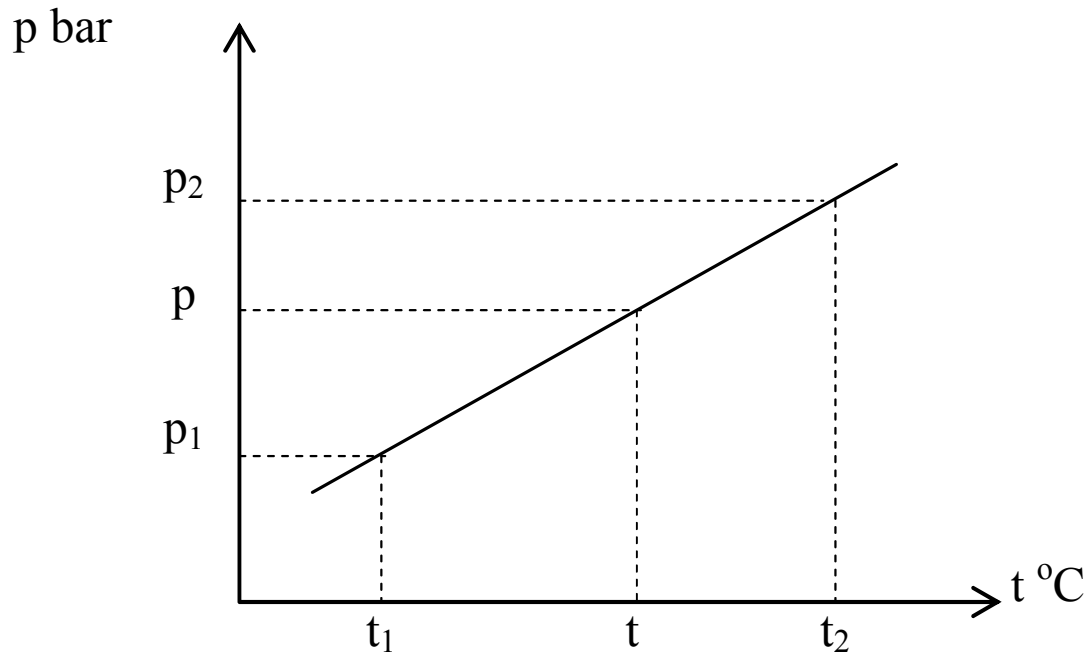
☺ energi internal :

$$\begin{aligned} u &= h - pv = 2889 \text{ kJ/kg} - 110 \times 10^5 \text{ Pa} \times 0,0196 \text{ m}^3/\text{kg} \\ &= 2889 \text{ kJ/kg} - 215600 \text{ kg m}^2/(\text{s}^2\text{kg}) \\ &= 2889 \text{ kJ/kg} - 215600 \text{ J/kg} \quad (1/10^3) \text{ kJ/J} \\ &= 2889 \text{ kJ/kg} - 215,6 \text{ kJ/kg} \\ &= 2673,4 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$



Interpolasi

Jika data pada kondisi tertentu tidak tersedia di tabel; maka dapat dilakukan interpolasi antara nilai-nilai yang ada di tabel



Suhu t diantara t_1 dan t_2 :

$$t = t_1 + \left(\frac{p - p_1}{p_2 - p_1} \right) (t_2 - t_1)$$

Dengan cara yang sama, maka u dan h dapat dicari dengan interpolasi

